PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C09B 67/02, C09K 19/00, 19/52	A1	WO 98/12265
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. März 1998 (26.03.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04906

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 1997 (09.09.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 38 797.3 20. September 1996 (20.09.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). KELLER, Harald [DE/DE]; Dammstueckerweg 29, D-67069 Ludwigshafen (DE). LEYRER, Reinhold [DE/DE]; Menzelstrasse 4, D-67061 Ludwigshafen (DE). FAUST, Tillmann [DE/DE]; Parkweg 4, D-67256 Weisenheim (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PIGMENT PARTICLES OF DEFINED SHAPE AND SIZE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PIGMENTTEILCHEN DEFINIERTER FORM UND GRÖSSE

(57) Abstract

A process for producing pigment particles of defined shape and size is characterised in that a flat structure with holes of defined shape and size is treated with a polymerisable substance or mixtures of substances in such a way that the holes are filled, any solvents are removed, the substance or mixture of substances is polymerised and the thus formed pigment particles are removed from the holes. The shape and size of the thus produced pigments may be easily varied by selecting appropriate substrate parameters. They are suitable for the known uses of such substances, in particular in lacquers, paints and printing inks.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentteilchen definierter Größe und Form, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Flächengebilde mit durchgehenden Öffnungen definierter Form und Größe mit einer polymerisierbaren Substanz oder Mischungen von Substanzen so behandelt, daß die Öffnungen gefüllt werden, gegebenenfalls vorhandene Lösungsmittel entfernt, die Substanz oder Substanzmischung polymerisiert und die dadurch gebildeten Pigmentteilchen aus den Öffnungen isoliert. Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente können durch Wahl der Substratparameter leicht in Form und Größe variiert werden und eignen sich für die bekannten Anwendungen dieser Stoffe. Besonders zu erwähnen ist die Anwendung in Lacken, Anstrichmitteln und Druckfarben.

12/14/2006, EAST Version: 2.1.0.14

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Pigmentteilchen definierter Form und Größe

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentteilchen definierter Größe und Form, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Flächengebilde mit durchgehenden Öffnungen definierter Form und Größe mit einer polymerisierbaren Substanz oder Mischungen von Substanzen so behandelt, daß die Öffnungen gefüllt werden, gegebenenfalls vorhandene Lösungsmittel entfernt, die Substanz oder Substanzmischung polymerisiert und die dadurch gebildeten Pigmentteilchen aus den Öffnungen isoliert.

Pigmente werden üblicherweise durch Fällungsreaktionen oder durch mechanisches Zerkleinern größerer Farbkörper hergestellt. Bei diesen Methoden der Pigmentherstellung entstehen Pigmentpartikel unterschiedlicher Form und Größe.

In den älteren deutschen Patentanmeldungen 19532419.6 und 19602795.0 werden Verfahren zur Herstellung von Pigmenten mit cholesterisch-flüssigkristalliner Ordnungsstruktur durch Druckverfahren beschrieben. Nach diesem Verfahren ist es möglich, Pigmentpartikel einheitlicher Form zu erhalten.

Für die Herstellung hochwertiger Pigmentlacke, besonders für solche, deren Farbeindruck auf Interferenzeffekten beruht, ist es vorteilhaft, Pigmentpartikel definierter einheitlicher Form und Größe zu verwenden. Um jedoch bei Druckverfahren eine geeignete Dicke zu erhalten, ist eine aufwendige Technik notwendig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln definierter Form und Größe zu finden, bei denen die Dicke leicht variiert werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dazu geeignet.

Als Flächengebilde mit durchgehenden Öffnungen kommen vorzugsweise flexible Strukturen wie Gewebe und insbesondere Netze in Betracht. Die Flächengebilde können beispielsweise aus natürlichen oder synthetischen Fäden oder Metalldrähten gebildet sein, im einzelnen seien als Materialien z.B. Polyolefine, Polyamide, Polyester oder fluorierte Polyolefine und Drähte aus insbesondere Edelstahl genannt.

Insbesondere eignen sich z.B. die für den Siebdruck geeigneten Netze.

Die Maschenweite bestimmt natürlich die Geometrie der herzustellenden Pigmentteilchen, die Größe dieser Teilchen liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 15 bis 200 µm Kantenlänge, vorzugsweise 20 bis 100 µm.

Die Behandlung der Flächengebilde mit den polymerisierbaren Substanzen kann beispielsweise durch Tauchen, Aufrakeln oder Tränken und Abquetschen geschehen. Man kann auch die polymerisierbare Mischung auf einen Träger, z.B. eine kontinuierlich umlaufende glatte Trägerfolie auftragen und dann auf eine auch kontinuierlich umlaufende netzförmige Folie übertragen. Dabei werden die Hohlräume des Netzes mit der polymerisierbaren Mischung gefüllt. Es kann dabei zweckmäßig sein, die Flächengebilde vor dieser Behandlung mit Mitteln zu versehen, die eine leichte Trennbarkeit der Pigmentteilchen vom Substrat ermöglichen. Solche Mittel sind z.B. Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidoneinheiten enthaltende Copolymere, Silikone, oberflächenaktive Substanzen, langkettige Fettsäuren oder deren Ester oder Fluortenside. Die Wahl der Flächengebilde bestimmt auch die zweckmäßigen Trennmittel, die für das spezielle Substrat am besten geeignet sind. Die polymerisierbaren Substanzen können z.B. als wäßrige Dispersion oder Lösung aufgebracht werden.

Günstig sind leicht entfernbare Lösungsmittel, z.B. also Tetrahydrofuran, Dioxan, Butyrolacton, Ester wie Essigsäure-methyl--ethyl- oder -butylester, Ketone wie Cyclohexanon, Aceton, Methylethylketon oder Diethylketon oder Kohlenwasserstoffe wie Toluol. Auch halogenierte Alkane wie Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff sind geeignet.

Die Entfernung der Lösungsmittel kann durch Abdampfen bei Raum- oder erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, erfolgen. Die Temperaturen müssen dabei so gewählt werden, daß keine unerwünschte thermische Polymerisation eintritt.

Substanzen, die in Pigmentteilchen verwandelt werden können, sind insbesondere Farbstoffe und flüssigkristalline Verbindungen mit polymerisierbaren Gruppen, die bei der Polymerisation in Pigmente übergehen. Es ist aber auch möglich, Farbstoffe oder flüssigkristalline Verbindungen in Kombination mit polymerisierbaren Bindemitteln zu verwenden; bei der Polymerisation werden die Farbstoffe oder flüssigkristallinen Verbindungen dann in die polymere Matrix eingelagert.

Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren geht man von polymerisierbaren Einzelverbindungen oder einer polymerisierbaren Mischung aus. Diese Ausgangsstoffe können z.B. organische oder

anorganische Farbstoffe sein. Entweder sind diese Farbstoffe selbst polymerisierbar, beispielsweise durch polymerisierbare Seitenketten an den Chromophoren, oder die Farbstoffe werden mit einem polymerisierbaren Bindemittel vermischt, so daß sie in ein polymeres Netzwerk eingeschlossen werden. Die Wahl des Farbstoffes hängt dabei von der späteren Verwendung des Pigmentes ab. Prinzipiell sind alle Farbstoffe in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar. Vorteilhaft ist der Einsatz von Farbstoffen, die entweder unlöslich sind oder die kovalent in das polymere Netzwerk eingebaut werden können.

Geeignete Farbstoffe werden im folgenden näher beschrieben.

Geeignete Azofarbstoffe sind insbesondere Mono- oder Disazofarbstoffe, z.B. solche mit einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann.

Wichtige Mono- oder Disazofarbstoffe sind beispielsweise solche, deren Diazokomponente sich z.B. von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

Besonders zu nennen sind solche Diazokomponenten, die von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe stammen.

Von Bedeutung sind weiterhin Azofarbstoffe mit einer Kupplungskomponente aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol-, Diaminopyridin- oder Hydroxypyridonreihe.

Die Monoazofarbstoffe sind an sich bekannt und in großer Zahl beschrieben, z.B. in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1972, oder in der EP-A-201 896.

Ferner sind Anthrachinon-, Cumarin-, Methin- und Azamethin- sowie Chinophthalonfarbstoffe vorteilhaft zu verwenden.

Geeignete Anthrachinonfarbstoffe sind z.B. in D.R. Waring, G. Hallas "The Chemistry and Application of Dyes", Seiten 107 bis 118, Plenum Press, New York, London, 1990, beschrieben.

Geeignete Cumarinfarbstoffe sind z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Seite 469, beschrieben.

Geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe sind z.B. in der US-A-5 079 365 sowie WO-A-9219684 beschrieben.

Geeignete Chinophthalonfarbstoffe sind z.B. in der EP-83 553 beschrieben.

Unter Polymerisation ist jede Art von Aufbaureaktion von Polymeren zu verstehen, also Additionspolymerisationen als Kettenreaktionen, Additionspolymerisationen als Stufenreaktionen sowie Kondensationspolymerisationen.

Neben den Farbstoffen oder Interferenzfarbmitteln kann die polymerisierbare Mischung verschiedene in der Lack- oder Druckfarbentechnik übliche Zusätze wie polymerisierbare Bindemittel, Reaktivverdünner, Dispergierhilfsmittel, polymere Bindemittel, Füllstoffe, Verdünnungsmittel sowie Polymerisationsinitiatoren enthalten.

Besonders geeignete Zusätze sind polymere Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden können. Als solche Mittel eignen sich z.B. in organischen Lösungsmitteln lösliche Polyester, Celluloseester, Polyurethane, Silikone sowie polyether- oder polyestermodifizierte Silikone. Besonders bevorzugt werden Celluloseester wie Celluloseacetobutyrat eingesetzt.

Besonders geeignet sind als polymerisierbare Substanzen solche, die reaktive vernetzungsfähige Gruppen wie Acryl-, Methacryl-, α-Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen enthalten. Auch monomere Mittel eignen sich als Bindemittel, besonders die in der Lackherstellung bekannten sogenannten Reaktivverdünner, wie beispielsweise Hexandioldiacrylat oder Bisphenol-A-diacrylat. Schon geringe Mengen solcher Substanzen - meist schon 0,1 bis 1 Gew.-% - bewirken eine beträchtliche Verbesserung der Fließviskosität. Gleichzeitig

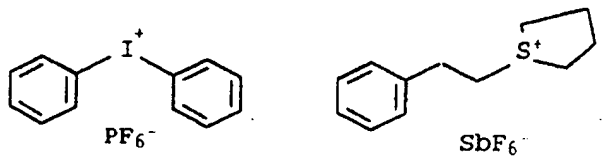
haben diese Mittel einen großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Pigmentpartikel.

Weiterhin können die polymerisierbaren Mischungen Polymerisationsinitiatoren enthalten, die entweder thermisch oder photochemisch zerfallen und so die Härtung bewirken. Dabei sind unter den thermischen Polymerisationsinitiatoren solche bevorzugt, die zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 50 und 80°C zerfallen und die Polymerisation initiieren. Zur photochemischen Härtung sind im Prinzip alle Photoinitiatoren verwendbar. Insbesondere kommen auch Gemische verschiedener Initiatoren zum Einsatz, um die Durchhärtung zu verbessern. Als gut geeignete Photoinitiatoren kommen z.B. Benzophenon und dessen Derivate, wie Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone oder 4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon sowie Benzoin und Benzoinether wie Ethyl-benzoinether, Benzilketale wie Benzildimethylketal, Acetophenonderivate, wie Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on und Hydroxycyclohexylphenylketon zum Einsatz. Ganz besonders gut geeignet sind Acylphosphinoxide wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid. Unter den photochemisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren werden bevorzugt solche eingesetzt, die keine vergilbende Wirkung zeigen.

Besonders bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind auch Boralkylverbindungen sowie Peroxide wie Dibenzoylperoxid und Di-tert.-butyl-peroxid.

Die Photoinitiatoren, die je nach Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Pigmente vorteilhaft in Mengen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten, eingesetzt werden, können als einzelne Substanzen oder, wegen vorteilhafter synergistischer Effekte, auch in Kombination miteinander verwendet werden.

Für kationische Polymerisationen werden bevorzugt Initiatoren eingesetzt, welche geladene Strukturen aufweisen. Insbesondere kommen Substanzen zum Einsatz, welche, z.T. in Kombination mit Acylphosphinoxiden eingesetzt werden, z.B:



sowie Derivate dieser Verbindungen.

Gewünschtenfalls können den polymerisierbaren Mischungen auch Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse zugesetzt werden. Hierfür eignen sich z.B. Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des 2,2'-, 4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des Ortho-Hydroxyphenylbenztriazols, Salicylsäureester, Ortohydroxyphenyl-S-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Als Füllstoffe kommen z.B. Rutil, Anatas, Kreide, Talkum und Bariumsulfat in Betracht.

Dispergierhilfsmittel haben einen positiven Einfluß auf die Fließviskosität der polymerisierbaren Mischung und auf die Mischbarkeit der einzelnen Mischungskomponenten. Als Dispergierhilfsmittel können alle handelsüblichen Mittel eingesetzt werden.

Besonders geeignete Dispergierhilfsmittel sind solche, die auf einer Bernsteinsäureimid-, -ester- oder -anhydridstruktur basieren, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung 19532419.6 beschrieben sind.

Als polymerisierbare Verbindungen kommen insbesondere auch Interferenzfarbmittel in Betracht. Da an die Form solcher Interferenzpigmente besonders hohe Ansprüche gestellt werden, ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung solcher Pigmente besonders geeignet.

Besonders interessante Interferenzfarbmittel sind cholesterische, flüssigkristalline Zusammensetzungen.

Cholesterisch-flüssigkristalline Phasen können entweder durch chirale flüssigkristalline Verbindungen aufgebaut werden oder durch achirale flüssigkristalline Verbindungen, die mit geeigneten chiralen Dotierstoffen versetzt werden.

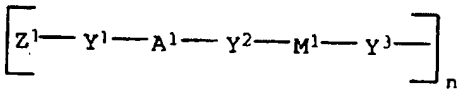
Die im erfindungsgemäßen Herstellverfahren eingesetzten cholesterisch-flüssigkristallinen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt folgende Komponenten:

a) mindestens ein chirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres oder

b) mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomers und eine chirale Verbindung.

Besonders geeignet sind dabei jeweils solche Komponenten, die über reaktive Gruppen in ein polymeres Netzwerk überführt oder eingebaut werden können.

Als unter a) genannte chirale flüssigkristalline polymerisierbare Monomere eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel I

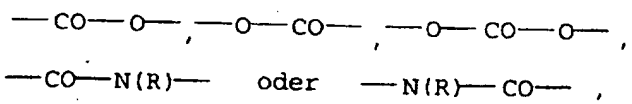


I

wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Z^1 eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,

Y^1, Y^2, Y^3 chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,



A^1 ein Spacer,

M^1 eine mesogene Gruppe,

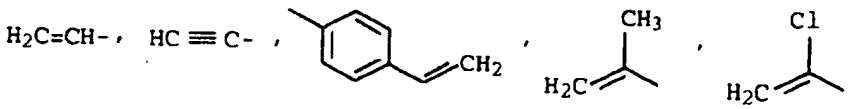
X ein n-wertiger chiraler Rest,

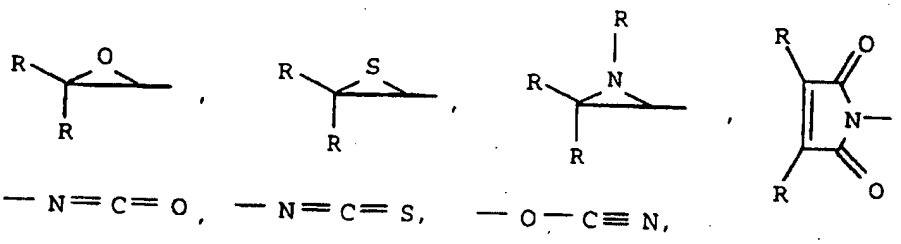
R Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,

n 1 bis 6

wobei die Reste Z^1, Y^1, Y^2, Y^3, A^1 und M^1, gleich oder verschieden sein können.

Bevorzugte Reste Z^1 sind:





$-N=C=O$, $-N=C=S$, $-O-C\equiv N$,

$-COOH$, $-OH$ oder $-NH_2$,

wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C^1-C^4-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeuten. Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt zu nennen. Die anderen genannten Gruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Carboxylgruppen können zu Polyestern und Polyamiden kondensiert werden. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersteren gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die 2 oder mehr dieser komplementären Gruppen enthalten, in das polymere Netzwerk eingebaut werden.

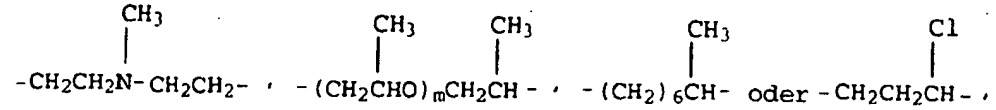
Y^1-Y^3 haben die eingangs genannte Bedeutung, wobei unter einer chemischen Bindung eine kovalente Einfachbindung zu verstehen ist.

Besonders bevorzugte Gruppierungen Z^1-Y^1 sind Acrylat und Methacrylat.

Als Spacer A^1 kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und bestehen aus linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH_3 unterbrochen sein, wobei diese Gruppen nicht benachbart sein dürfen. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

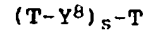
Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

$-(CH_2)_p-$, $-(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$,



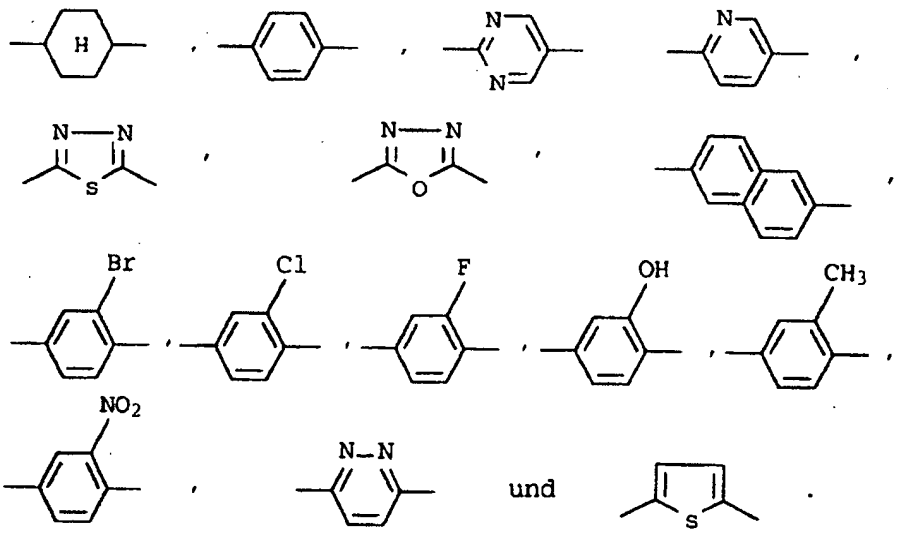
wobei
m 1 bis 3 und
p 1 bis 12 sind.

Die mesogene Gruppe M^1 hat vorzugsweise die Struktur

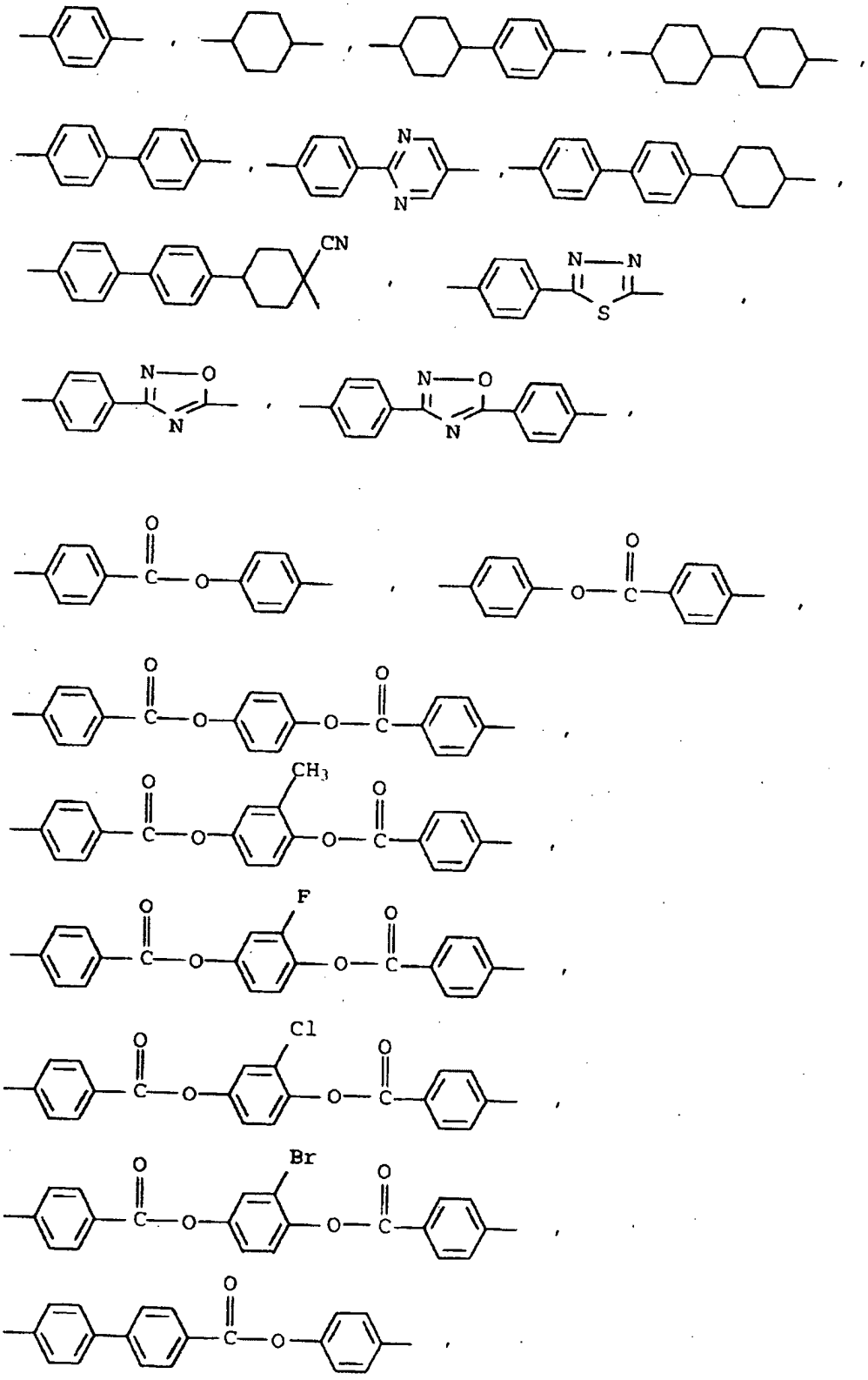


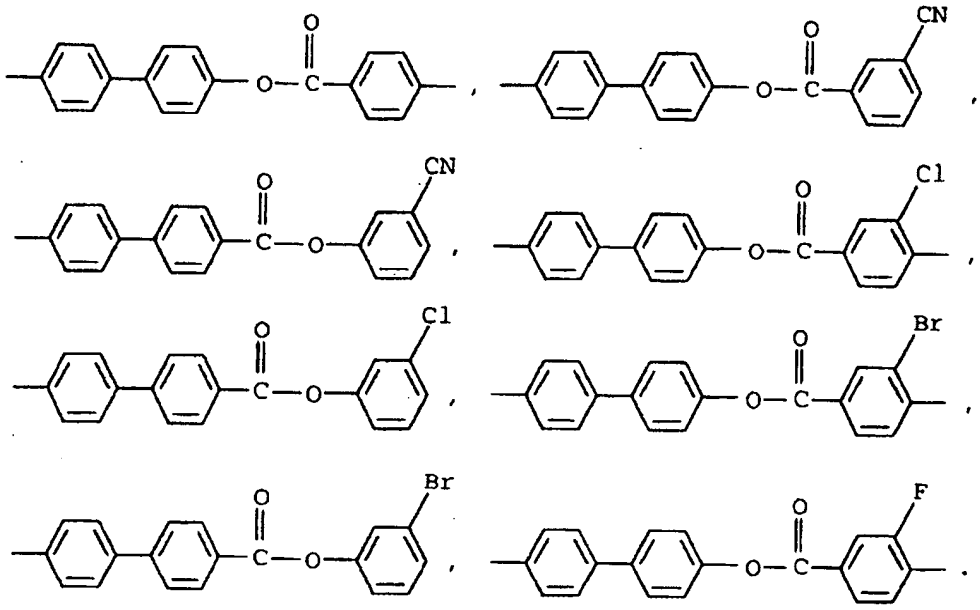
wobei Y^8 ein Brückenglied ausgewählt aus den Definitionen von Y^1, s eine Zahl von 1 bis 3 und T gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste bedeuten.

Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:



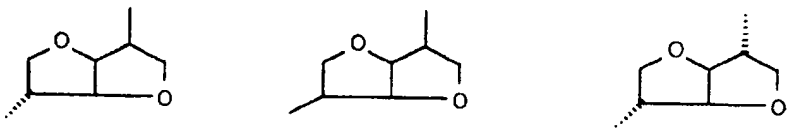
Besonders bevorzugt sind die folgenden mesogenen Gruppen M^1:

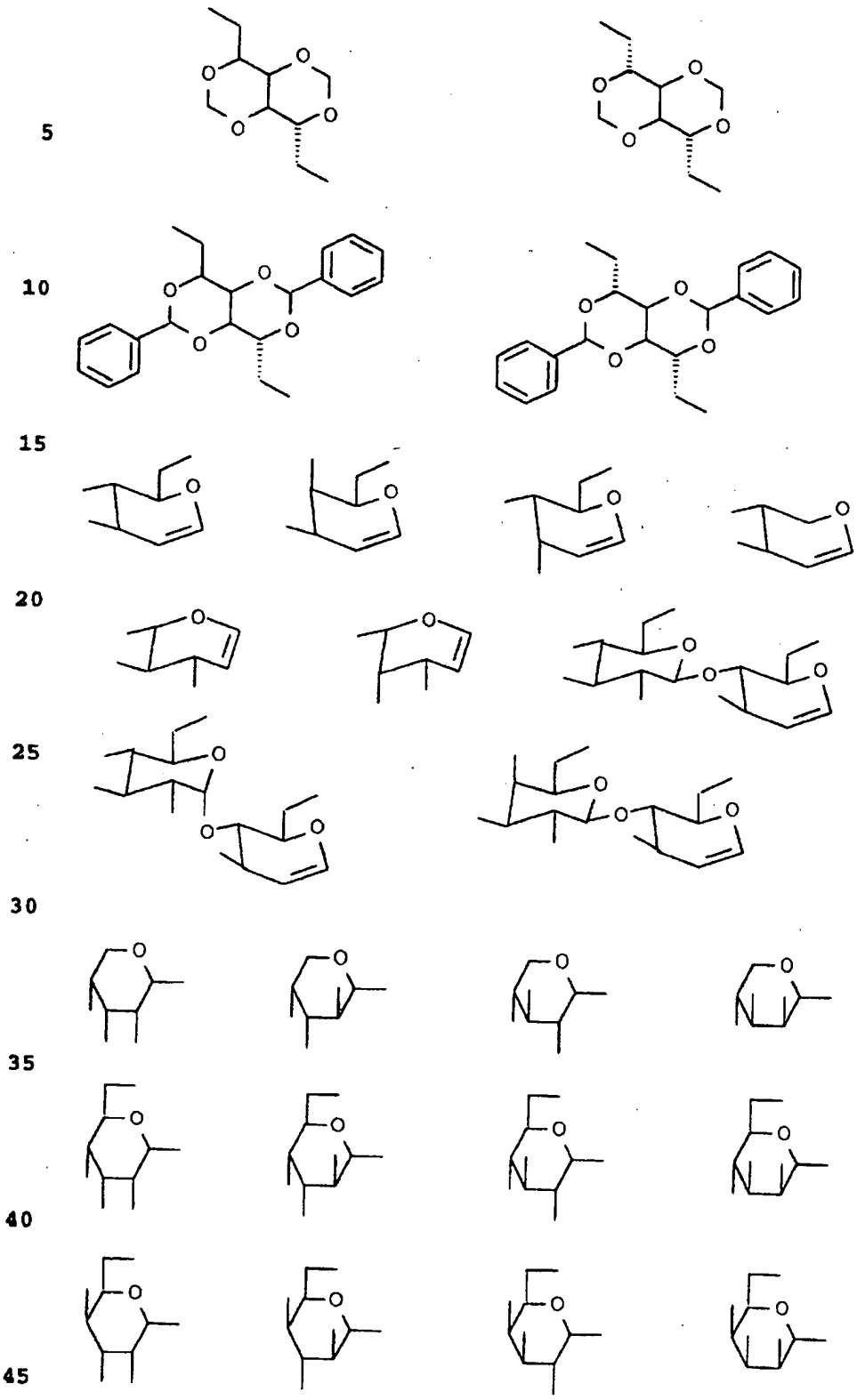


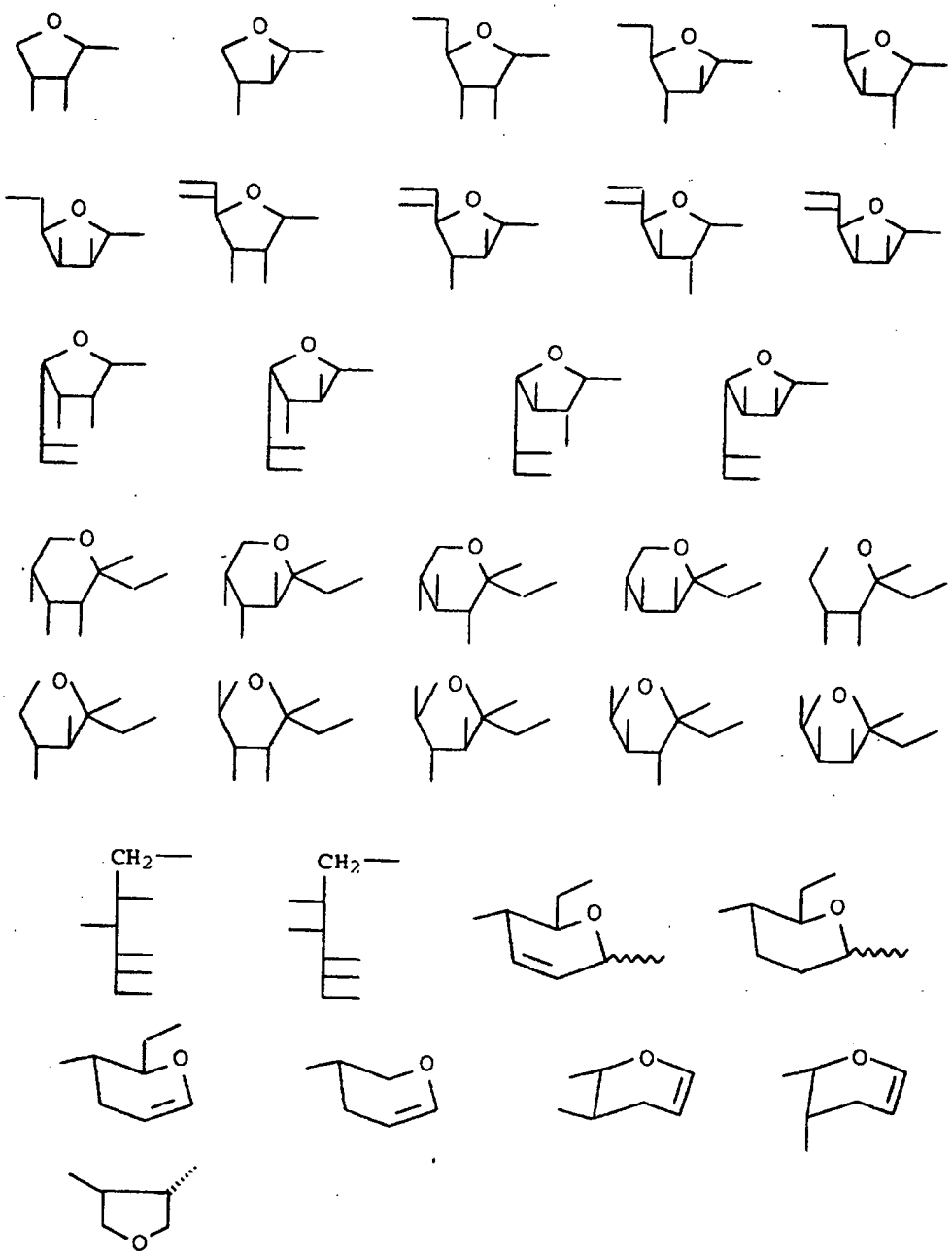


Von den chiralen Resten X der Verbindungen der allgemeinen Formel I sind u.a. aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Aminosäuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

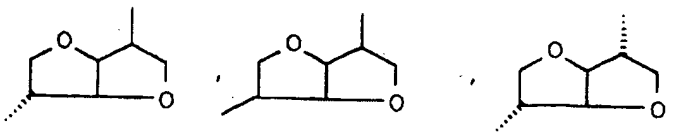
Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.



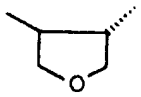




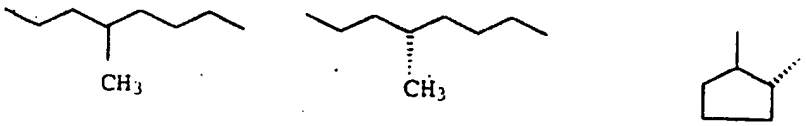
Besonders bevorzugt sind

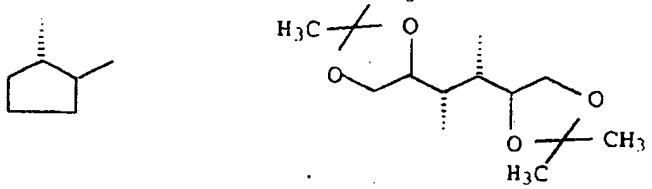


und



Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende Strukturen aufweisen:



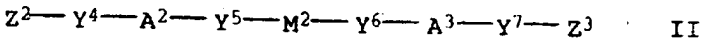


Weitere Beispiele sind in der deutschen Anmeldung P 43 42 280.2 aufgeführt.

R kann neben Wasserstoff Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl bedeuten.

n ist bevorzugt 2.

Von den unter b) genannten achiralen flüssigkristallinen polymerisierbaren Monomeren eignen sich für die cholesterisch-flüssigkristalline Zusammensetzung besonders solche der allgemeinen Formel II



II

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Z^2, Z^3 polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten

Y^4, Y^5, Y^6, Y^7 chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

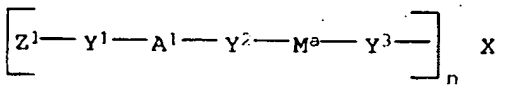
—CO—O—, —O—CO— , —O—CO—O— ,

—CO—N(R)— oder —N(R)—CO— ,

Dabei gelten für die polymerisierbaren Gruppen, die Brückenglieder Y^4 bis Y^7, die Spacer und die mesogene Gruppe die gleichen Bevorzugungen wie für die entsprechenden Variablen der allgemeinen Formel I.

Neben einem achiralen flüssigkristallinen Monomeren enthält die unter b) genannte cholesterisch-flüssigkristalline Zusammensetzung eine chirale Verbindung.

Bevorzugte chirale Verbindungen sind solche der Formel Ia



Ia

in der Z^1, Y^1, Y^2, Y^3, A^1, X und n die obengenannten Bedeutung haben und M^a ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero- oder isocyclisches Ringsystem enthält.

Der Molekülteil M^a ähnelt dabei den beschriebenen mesogenen Gruppen, da auf diese Weise eine besonders gute Kompatibilität mit der flüssigkristallinen Verbindung erreicht wird. M^a muß jedoch nicht eigentlich mesogen sein, da die Verbindung Ia lediglich durch ihre chirale Struktur eine entsprechende Verdrillung der flüssigkristallinen Phase bewirken soll. Bevorzugte Ringsysteme, die in M^a enthalten sind, sind die oben erwähnten Strukturen T.

Die Polymerisation zur Herstellung der Pigmentteilchen wird vorzugsweise photochemisch vorgenommen. Die Belichtungsquelle hängt dabei von der Art der polymerisierbaren Gruppen sowie des möglicherweise verwendeten Photoinitiators ab. Geeignet sind alle in der Kunststofftechnik verwendbare Belichtungsarten.

Außer durch Belichtung kann die Polymerisation der polymerisierbaren Mischung auch durch Elektronenstrahlen oder, je nach polymerisierbaren Gruppen, auch thermisch herbeigeführt werden.

Zur Isolierung der Pigmentteilchen nach der Polymerisation eignen sich verschiedene Verfahren, beispielsweise kann man die Netze rein mechanisch über eine scharfe Kante ziehen, wobei die Pigmentteilchen aus den Öffnungen herausfallen. Man kann daneben

auch Druckluft, Wasser oder Ultraschall zur Trennung von Pigmentteilchen und Substrat verwenden.

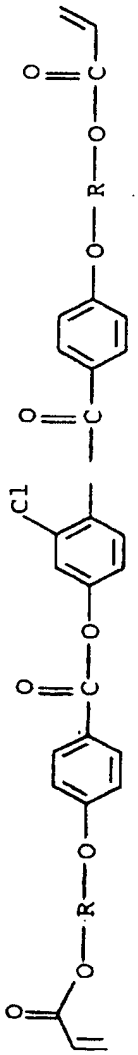
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentpartikel können verschiedene Formen und Größen aufweisen. Besonders für Pigmente, deren Farbeindruck auf Interferenzeffekten beruht, ist eine plättchenförmige Struktur vorteilhaft. Bei diesen Pigmenten ist der Farbeindruck vom Betrachtungswinkel abhängig. Die plättchenförmige Struktur ermöglicht eine gleichförmige Anordnung der Pigmentpartikel in der Farbschicht, wodurch eine gleichartige Reflexion vieler Pigmentpartikel und damit ein homogener Farbeindruck entsteht.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Möglichkeit, Pigmentplättchen identischer Form und Größe herzustellen. Durch die identische Form zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente, besonders die Interferenzpigmente, eine besondere Brillanz des Farbeindrucks.

Die erfindungsgemäßen Pigmente eignen sich als farbgebende Bestandteile von Überzugsmitteln wie Druckfarben, Dispersionsfarben und Lacken. Solche Überzugsmittel, können weitere übliche Zusatzstoffe enthalten. Geeignete Zusatzstoffe sind z.B. in der älteren deutschen Patentanmeldung 19532419.6 genannt, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders eignen sich Lacke mit den erfindungsgemäßen Pigmenten zum Lackieren von Gebrauchsgegenständen, insbesondere von Fahrzeugen wie Autos, Motorräder usw.

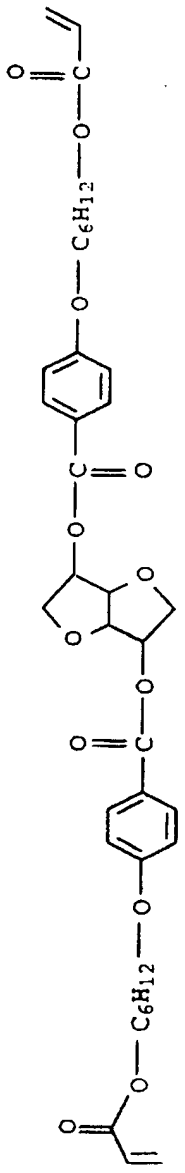
In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Mischung A

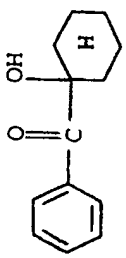


R: C_2H_4, C_4H_8, C_6H_{12} } statistische Verteilung - 1 : 1 : 1

Verbindung B



Verbindung C



Beispiel 1

Ein Siebdrucknetz der Fa. Estal (Estal MONO 40T) wird mit einer isotropen Lösung von

53,8 g		der Mischung A,
3,4 g		der Verbindung B,
0,5 g		Celluloseacetobutyrat,
40,0 g		Butylacetat und
2,0 g		der Verbindung C

gefüllt. Das Lösungsmittel Butylacetat wird abgedampft und der in dem Sieb verbleibende flüssigkristalline Film mit einer UV Laborlampe (220 V, 320 Watt) unter Stickstoffatmosphäre 2 Minuten belichtet. Anschließend wird der gehärtete Film aus dem Siebdruckgewebe herausgebrochen. Die mikroskopische Untersuchung der resultierenden Teilchen ergab eine gleichmäßige quadratische Form der Teilchen mit einer Kantenlänge von 160 µm. Die Teilchen zeigten eine gleichmäßig grüne Farbe im polarisierten Auflicht.

Beispiel 2

Ein Siebdrucknetz der Fa. Estal (Estal MONO 51T) wird mit einer isotropen Lösung bestehend aus

53,8 g		der Mischung A,
3,4 g		der Verbindung B,
0,5 g		Celluloseacetobutyrat,
40,0 g		Butylacetat und
2,3 g		der Verbindung C

gefüllt. Das Lösungsmittel Butylacetat wird abgedampft und der in dem Sieb verbleibende flüssigkristalline Film mit einer UV-Laborlampe (220 V, 320 Watt) unter Stickstoffatmosphäre 2 Minuten belichtet. Anschließend wird der gehärtete Film aus dem Siebdruckgewebe herausgebrochen. Die mikroskopische Untersuchung der resultierenden Teilchen ergab eine gleichmäßige quadratische Form der Teilchen mit einer Kantenlänge von 120 µm. Die Dicke der Teilchen betrug 40 µm. Die Teilchen zeigten eine gleichmäßig grüne Farbe im polarisierten Auflicht.

Beispiel 3

Ein Siebdrucknetz der Fa. Estal (Estal MONO X 55TX) wird mit einer isotropen Lösung bestehend aus

53,8 g		der Mischung A,
3,4 g		der Verbindung C,
0,5 g		Celluloseacetobutyrat,
40,0 g		Butylacetat und
2,3 g		der Verbindung C

gefüllt. Das Lösungsmittel Butylacetat wird abgedampft und der in dem Sieb verbleibende Flüssigkristalline Film mit einer UV-Laborlampe (220 V, 320 Watt) unter Stickstoffatmosphäre 2 Minuten belichtet. Anschließend wird der gehärtete Film aus dem Siebdruckgewebe herausgebrochen. Die mikroskopische Untersuchung der resultierenden Teilchen ergab eine gleichmäßige quadratische Form der Teilchen mit einer Kantenlänge von 120 µm. Die Dicke der Teilchen betrug 40 µm. Die Teilchen zeigten eine gleichmäßig grüne Farbe im polarisierten Auflicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pigmentteilchen definierter Größe und Form, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Flächengebilde mit durchgehenden Öffnungen definierter Form und Größe mit einer polymerisierbaren Substanz oder Mischungen von Substanzen so behandelt, daß die Öffnungen gefüllt werden, gegebenenfalls vorhandene Lösungsmittel entfernt, die Substanz oder Substanzmischung polymerisiert und die dadurch gebildeten Pigmentteilchen aus den Öffnungen isoliert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flächengebilde Netze aus Kunststoff oder Metallen verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Netze aus Polyolefinen, Polyamiden, Polyestern, fluorierten Polyolefinen oder Metallen verwendet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man für den Siebdruck geeignete Netze verwendet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymerisierbare Substanzen flüssigkristalline Verbindungen oder Farbstoffe mit polymerisierbaren Gruppen oder flüssigkristalline Verbindungen oder Farbstoffe in Kombination mit polymerisierbaren Bindemitteln verwendet.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man cholesterisch flüssigkristalline Verbindungen oder mit chiralen Verbindungen dotierte nematisch flüssigkristalline Verbindungen verwendet.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man photochemisch polymerisierbare Verbindungen verwendet.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Flächengebilde vor der Behandlung mit den polymerisierbaren Substanzen mit einem Mittel behandelt, das eine leichte Isolierung der Pigmentteilchen aus den durchgehenden Öffnungen ermöglicht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter onal Application No
PCT/EP 97/04906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B67/02 C09K19/00 C09K19/52

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
P,X	WO 97 27251 A (BASF AG ;SCHUHMACHER PETER (DE); FAUST TILLMANN (DE); SIEMENSMEYER) 31 July 1997 see abstract see page 14, line 10 - line 28 & DE 196 02 795 A cited in the application	1-8
Y	WO 96 02597 A (BASF AG ;BECK ERICH (DE); MEYER FRANK (DE); POTH ULRICH (DE); SIEM) 1 February 1996 see abstract see page 25, line 41 - page 26, line 29 & DE 195 32 419 A cited in the application	1-8

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publicationdate of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international search report
13 January 1998	30/01/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dauksch, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

12/14/2006, EAST Version: 2.1.0.14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter onal Application No
PCT/EP 97/04906

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8123 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 81-40847D XP002051927 & JP 56 040 512 A (TOKUYAMA SODA KK) , 16 April 1981 see abstract	1-8
A	US 5 364 557 A (FARIS SADES M) 15 November 1994 see column 5, line 56 - column 6, line 4; figure 3C	1-8
A	EP 0 542 669 A (CHIMIE IND SA SOC NOUV ;CIBA GEIGY AG (CH)) 19 May 1993 see abstract	1-8
A	DE 44 18 075 A (DAIMLER BENZ AG ;WACKER CHEMIE GMBH (DE)) 30 November 1995 see page 3, line 61 - line 2	1
A	DE 35 26 102 A (GIULINI CHEMIE) 5 June 1986 see claim 15	1
A	US 5 302 654 A (ISHII KEIZO ET AL) 12 April 1994 see abstract	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

12/14/2006, EAST Version: 2.1.0.14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter onal Application No
PCT/EP 97/04906

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9727251 A	31-07-97	DE 19602795 A	31-07-97
		AU 1594097 A	20-08-97
WO 9602597 A	01-02-96	DE 4441651 A	25-04-96
		DE 19532419 A	06-03-97
		EP 0793693 A	10-09-97
US 5364557 A	15-11-94	US 5599412 A	04-02-97
EP 0542669 A	19-05-93	AU 666878 B	29-02-96
		AU 2742092 A	06-05-93
		CA 2081954 A	05-05-93
		JP 5320416 A	03-12-93
		DE 69219074 D	22-05-97
		DE 69219074 T	30-10-97
		ES 2101826 T	16-07-97
DE 4418075 A	30-11-95	CA 2191251 A	30-11-95
		WO 9532247 A	30-11-95
		EP 0760836 A	12-03-97
		JP 9506666 T	30-06-97
DE 3526102 A	05-06-86	US 4717496 A	05-01-88
		AU 571348 B	14-04-88
		AU 4660285 A	12-06-86
		BR 8506015 A	19-08-86
		EP 0183912 A	11-06-86
		JP 1971988 C	27-09-95
		JP 6094537 B	24-11-94
		JP 61133267 A	20-06-86
		KR 9404858 B	02-06-94
		CS 8506168 A	12-02-90
		SU 1834894 A	15-08-93
US 5302654 A	12-04-94	JP 5239112 A	17-09-93

12/14/2006, EAST Version: 2.1.0.14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04906

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B67/02 C09K19/00 C09K19/52

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09B C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 97 27251 A (BASF AG ;SCHUHMACHER PETER (DE); FAUST TILLMANN (DE); SIEMENSMEYER) 31.Juli 1997 siehe Zusammenfassung siehe Seite 14, Zeile 10 - Zeile 28 & DE 196 02 795 A in der Anmeldung erwähnt ---	1-8
Y	WO 96 02597 A (BASF AG ;BECK ERICH (DE); MEYER FRANK (DE); POTH ULRICH (DE); SIEM) 1.Februar 1996 siehe Zusammenfassung siehe Seite 25, Zeile 41 - Seite 26, Zeile 29 & DE 195 32 419 A in der Anmeldung erwähnt --- -/—	1-8

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13.Januar 1998	30/01/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Dauksch, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

12/14/2006, EAST Version: 2.1.0.14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter ›nales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04906

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8123 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 81-40847D XP002051927 & JP 56 040 512 A (TOKUYAMA SODA KK) . 16.April 1981 siehe Zusammenfassung	1-8
A	US 5 364 557 A (FARIS SADES M) 15.November 1994 siehe Spalte 5, Zeile 56 - Spalte 6, Zeile 4; Abbildung 3C	1-8
A	EP 0 542 669 A (CHIMIE IND SA SOC NOUV :CIBA GEIGY AG (CH)) 19.Mai 1993 siehe Zusammenfassung	1-8
A	DE 44 18 075 A (DAIMLER BENZ AG ;WACKER CHEMIE GMBH (DE)) 30.November 1995 siehe Seite 3, Zeile 61 - Zeile 2	1
A	DE 35 26 102 A (GIULINI CHEMIE) 5.Juni 1986 siehe Anspruch 15	1
A	US 5 302 654 A (ISHII KEIZO ET AL) 12.April 1994 siehe Zusammenfassung	1

1

12/14/2006, EAST Version: 2.1.0.14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04906

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9727251 A	31-07-97	DE 19602795 A	31-07-97
		AU 1594097 A	20-08-97
WO 9602597 A	01-02-96	DE 4441651 A	25-04-96
		DE 19532419 A	06-03-97
		EP 0793693 A	10-09-97
US 5364557 A	15-11-94	US 5599412 A	04-02-97
EP 0542669 A	19-05-93	AU 666878 B	29-02-96
		AU 2742092 A	06-05-93
		CA 2081954 A	05-05-93
		JP 5320416 A	03-12-93
		DE 69219074 D	22-05-97
		DE 69219074 T	30-10-97
		ES 2101826 T	16-07-97
DE 4418075 A	30-11-95	CA 2191251 A	30-11-95
		WO 9532247 A	30-11-95
		EP 0760836 A	12-03-97
		JP 9506666 T	30-06-97
DE 3526102 A	05-06-86	US 4717496 A	05-01-88
		AU 571348 B	14-04-88
		AU 4660285 A	12-06-86
		BR 8506015 A	19-08-86
		EP 0183912 A	11-06-86
		JP 1971988 C	27-09-95
		JP 6094537 B	24-11-94
		JP 61133267 A	20-06-86
		KR 9404858 B	02-06-94
		CS 8506168 A	12-02-90
		SU 1834894 A	15-08-93
US 5302654 A	12-04-94	JP 5239112 A	17-09-93

12/14/2006, EAST Version: 2.1.0.14